

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-48930
(P2000-48930A)

(43)公開日 平成12年2月18日(2000.2.18)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト(参考)

H 0 1 T 13/20
13/39H 0 1 T 13/20
13/39

E 5 G 0 5 9

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平10-211070

(22)出願日 平成10年7月27日(1998.7.27)

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号

(72)発明者 松谷 渉

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 那須 弘哲

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(74)代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

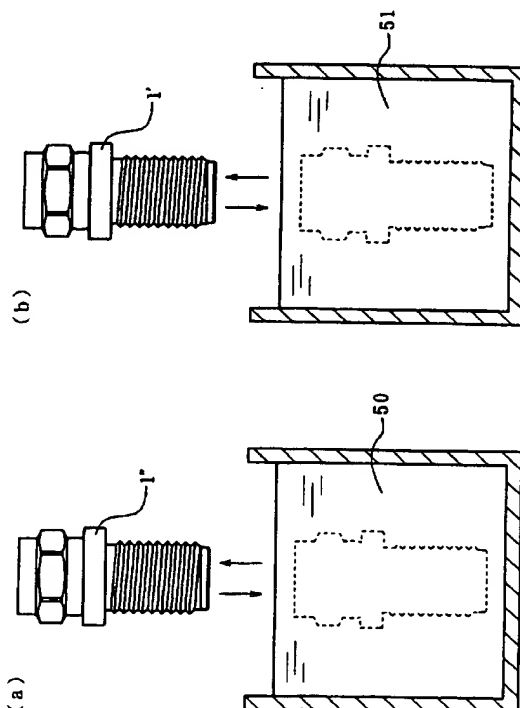
Fターム(参考) 5G059 AA03 AA04 AA10 CC02 GG09

(54)【発明の名称】 スパークプラグ及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 主体金具表面を覆うクロメート被膜の六価クロム含有量が少なく、かつ従来のクロメート被膜と比較して防食性能及び耐熱性に優れたスパークプラグと、その製造方法とを提供する。

【解決手段】 亜鉛メッキ層を形成した主体金具1''をクロメート処理浴50中に浸漬することにより、その表面にクロム成分が主に三価クロムからなる三価クロム系クロメート層を形成する。そして、その三価クロム系クロメート層が形成された主体金具1'を、アルカリケイ酸塩を溶解させたケイ酸塩溶液51中に浸漬し、乾燥させることにより、三価クロム系クロメート層上に、珪素の酸化物を主体とするシリカ系層を形成する。これら三価クロム系クロメート層とシリカ系層とを複合させた珪素複合クロメート被膜は、従来のクロメート被膜と比較して防食性能が大幅に向上し、かつ耐熱性が劇的に改善される。その結果、スパークプラグの温度が上昇しやすい環境下においても、主体金具の耐食性を十分に維持することができるようになる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、前記絶縁体の外側に設けられた主体金具と、前記中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備え、

さらに、カチオン系成分が主にクロムと珪素であり、含有されるクロム成分の 90 重量%以上が三価クロムである珪素複合クロメート被膜によって、前記主体金具の表面が被覆されていることを特徴とするスパークプラグ。

【請求項 2】 前記主体金具の外周面に形成される取付ねじ部の基端部にはめ込まれるべきリング状のガスケットを備え、そのガスケットの表面の少なくとも一部が、前記珪素複合クロメート被膜によって被覆されている請求項 1 記載のスパークプラグ。

【請求項 3】 前記珪素複合クロメート被膜は、カチオン成分の主体がクロム成分であり、かつそのクロム成分の 90 重量%以上が三価クロムからなる三価クロム系クロメート層と、珪素の酸化物を主体に構成され、前記三価クロム系クロメート層を直接又は他層を介して間接的に覆うシリカ系層との少なくとも 2 層を含むものである請求項 1 又は 2 に記載のスパークプラグ。

【請求項 4】 前記三価クロム系クロメート層と前記シリカ系層との間に、それら両層の中間の含有比率にて三価クロム成分と珪素成分とが混在する、三価クロム-珪素混在層が形成されている請求項 3 記載のスパークプラグ。

【請求項 5】 前記シリカ系層は、カチオン成分の主体がアルカリ金属元素と珪素とからなる酸化物により主に構成されている請求項 3 又は 4 に記載のスパークプラグ。

【請求項 6】 中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、前記絶縁体の外側に設けられた主体金具と、前記中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備えたスパークプラグの製造方法であって、

前記主体金具をクロメート処理浴中に浸漬することにより、該主体金具の表面に、クロム成分の 90 重量%以上が三価クロムからなる三価クロム系クロメート層を形成するクロメート処理工程と、

その三価クロム系クロメート層が形成された主体金具に対し、アルカリケイ酸塩を所定の溶媒中に溶解させたケイ酸塩溶液を塗布した後、その溶媒を蒸発させることにより、前記三価クロム系クロメート層上に、珪素の酸化物を主体とするシリカ系層を形成するシリカ系層形成工程と、

を含むことを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【請求項 7】 前記クロメート処理工程が終了後、前記主体金具の表面を未乾燥又は半乾燥の状態を前記ケイ酸塩溶液中に浸漬することにより、前記シリカ系層

形成工程を行う請求項 6 記載のスパークプラグの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は内燃機関用のスパークプラグとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】内燃機関、例えば自動車用等のガソリンエンジンの点火に使用されるスパークプラグは、中心電極の外側に絶縁体が、さらにその外側に主体金具が設けられ、中心電極との間に火花放電ギャップを形成する接地電極がその主体金具に取り付けられた構造を有する。そして、主体金具の外周面に形成された取付ねじ部により、エンジンのシリンダヘッドに取り付けて使用される。

【0003】ところで主体金具は一般に炭素鋼等の鉄系材料で構成され、その表面には防食のための亜鉛メッキが施されることが多い。亜鉛メッキ層は鉄に対しては優れた防食効果を有するが、よく知られている通り、鉄上の亜鉛メッキ層は犠牲腐食により消耗しやすく、また、生じた酸化亜鉛により白く変色して外観も損なわれ易い欠点がある。そこで多くのスパークプラグでは、亜鉛メッキ層の表面をさらにクロメート被膜で覆い、メッキ層の腐食を防止することが行われている。

【0004】ところで、スパークプラグの主体金具に施されるクロメート被膜としては、いわゆる黄色クロメート被膜が用いられてきた。この黄色クロメート被膜は、防食性能が良好であるため、例えば缶詰内面被覆等をはじめ、スパークプラグ以外の分野においても広く使用されてきたものである。しかしながら、クロム成分の一部が六価クロムの形で含有されていることが災いして、環境保護に対する関心が地球規模で高まりつつある近年では次第に敬遠されるようになってきている。例えばスパークプラグが多量に使用される自動車業界においては、廃棄スパークプラグによる環境への影響を考慮して、六価クロムを含有するクロメート被膜の使用は将来全廃しようとの検討も進められている。また、黄色クロメート被膜処理の処理浴は、比較的高濃度の六価クロムを含有するものが使用されるから、廃液処理に多大なコストがかかる難点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】こうした流れを受けて、六価クロムを含有しないクロメート被膜、すなわちクロム成分の実質的に全てが三価クロムの形で含有されている被膜の開発は、比較的に早くから進められてきた。その処理浴は概して六価クロム濃度が低く、中には六価クロムを全く含有しない浴も開発されていて、廃液処理の問題も軽減されている。しかしながら、三価クロム系のクロメート被膜は、黄色クロメート被膜に比べて防食性能が劣るという大きな欠点があり、スパークプラグの

主体金具の被覆用被膜としては、広く用いられるに至っていない。

【0006】また、黄色クロメート被膜を含め、クロメート被膜は耐熱性に劣るという共通の欠点がある。自動車用エンジン等においては、スパークプラグが取り付けられるシリンダヘッドは水冷されているので、スパークプラグが極端に高温になることは少ない。しかしながら、熱負荷が大きくかかる条件下でエンジンの運転を継続したり、あるいはスパークプラグがエキゾーストマニホルドに比較的近くなる位置に取り付けられたりしていると、ときには主体金具の温度が200～300℃程度まで上昇する場合がある。このような状況下では、クロメート被膜の劣化が進みやすく、防食性能が急激に低下してしまう問題がある。

【0007】本発明の課題は、主体金具表面を覆うクロメート被膜の六価クロム含有量が少なく、かつ従来のクロメート被膜と比較して防食性能及び耐熱性に優れたスパークプラグと、その製造方法とを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記課題を解決するために、本発明のスパークプラグは、中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、絶縁体の外側に設けられた主体金具と、中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備え、さらに、カチオン系成分が主にクロムと珪素であり、含有されるクロム成分の90重量%以上が三価クロムである珪素複合クロメート被膜によって、主体金具の表面が被覆されていることを特徴とする。

【0009】なお、「カチオン系成分」とは、被膜をX線光電子分光法(XPSあるいはESCA)により分析したときに得られる光電子スペクトルにおいて、着目している成分の結合エネルギーピークに、イオン価数が正となる向きの化学シフトが生じている成分のことをいう。

【0010】上記構成においては、主体金具の表面に形成されるのが、カチオン系成分の主体として珪素成分とクロム成分とを含有する珪素複合クロメート被膜であり、かつそのクロム成分の90重量%以上が三価クロムとなっている。すなわち、通常の黄色クロメート被膜では、クロム成分の25～35重量%程度が六価クロムであるのに対し、本発明の被膜では、クロム成分に対する六価クロムの含有率が10重量%以下と少ないので、六価クロムを削減しようとする環境対策上の効果を高めることができる。また、使用されるクロメート処理液は、六価クロム成分を全く含有しないか、含有していても黄色クロメート被膜等の処理液と比較すればその量を大幅に削減できるので、排液処理の問題も生じにくい。

【0011】そして、本発明にて使用される珪素複合ク

ロメート被膜は、カチオン系成分として珪素成分を含んでいる点に特徴がある。複合クロメート被膜に珪素成分が含有されることで、通常の三価クロム系クロメート被膜と比較して防食性能が大幅に向上し、主体金具に腐食に対する耐久性を十分に付与することができるようになる。また、珪素成分を複合させることで被膜の耐熱性が劇的に改善され、スパークプラグの温度が上昇しやすい環境下においても、主体金具の耐食性を十分に維持することができるようになる。

10 【0012】スパークプラグには、主体金具の外周面に形成される取付ねじ部の基端部にはめ込まれるべきリング状のガスケットを備えたものがある。このガスケットは、主体金具のねじ部をシリンダヘッド側のねじ孔にねじ込むことにより、ねじ部基端側に形成されたフランジ状のガスシール部と、ねじ孔の開口周縁部との間で潰れるように圧縮変形して、ねじ孔とガスシール部との間をシールする役割を果たす。この場合、そのガスケットの表面の少なくとも一部を、上記珪素複合クロメート被膜によって被覆することができる。これによって、主体金具とともにガスケットに対しても、耐食性及び耐熱性を十分に付与することができるようになる。

20 【0013】なお、珪素成分は、例えば酸素と結合した形、すなわちシリカ等の珪素の酸化物の形で含有させることができる。本明細書では、前述のXPSの光電子スペクトルにおいて、+4又はこれに近い価数の珪素のピークと、-2又はこれに近い価数の酸素のピークとが同時に検出されれば、珪素成分は酸素と結合した形で含有されているものとする。

30 【0014】他方、クロメート被膜は、下地金属と、クロメートイオンを含有する溶液との反応により形成されるものであるが、この被膜形成反応は、三価クロムが水酸基及び酸素のブリッジによってポリマー状の錯体を形成することにより、下地金属表面上にゲル状に沈殿・堆積する機構が主体になっているといわれている。三価クロムに水酸基が結合すると、水酸基に含まれるプロトンの影響で、クロムの価数は見掛け上+4にシフトする。本明細書では、前述のXPSの光電子スペクトルにおいて、三価クロムのピーク位置から概ね+4の価数に対応する位置へ化学シフトしたピーク成分が観察されれば、クロム成分はクロメート被膜の構成成分となっているものとする。

40 【0015】クロメート処理は、下地金属を酸化溶出させながら、クロム成分をいわば置換堆積させる一種の化成処理である。従って、外部から電力を供給しない無電解型のクロメート処理においては、下地金属はクロメート処理浴中に溶出可能な金属である必要がある。スパークプラグにおいて主体金具あるいはガスケットは、炭素鋼等の鉄系材料で構成されるのが一般的であり、その表面には防食のために、金属成分の主体が亜鉛からなる亜鉛系メッキ層を形成することができる。この亜鉛系メッ

キ層は、上記の意味において、クロメート被膜を形成するための下地金属として好都合である。この場合、溶出した亜鉛成分は、クロメート被膜中に取り込まれることが多い。なお、亜鉛系メッキ層は公知の電解亜鉛メッキあるいは溶融亜鉛メッキにより形成することができる。

【0016】他方、電解クロメート処理法を採用すれば、金属成分の主体がニッケルからなるニッケル系メッキ層等であっても、クロメート被膜を形成することができる。

【0017】次に、形成するクロメート被膜を、本発明の特徴部である珪素複合クロメート被膜とする方法には、例えばクロメート処理浴中に水溶性のシリカ系化合物、例えば水ガラスなどのアルカリケイ酸塩を配合して、形成されるクロメート被膜中にシリカ成分を混在させる形で取り込ませる方法がある。しかしながら、防食性能（特に塩水噴霧試験に対する耐久性）及び耐熱性をさらに向上させる観点においては、珪素複合クロメート被膜は、次のような構造を有するものとするのがよい。すなわち、珪素複合クロメート被膜を、カチオン成分の主体がクロム成分であり、かつそのクロム成分の90%以上が三価クロムからなる三価クロム系クロメート層と、珪素の酸化物を主体に構成され、三価クロム系クロメート層を直接又は他層を介して間接的に覆うシリカ系層との少なくとも2層を含むものとする。

【0018】なお、三価クロム系クロメート層においては、カチオン成分の総重量に対し、クロム成分の総重量が50重量%以上となっていればよく、残部が他のカチオン成分、例えば珪素あるいは亜鉛、ニッケル等の成分となってもよい。他方、シリカ系層も同様に、カチオン成分の総重量に対し、珪素成分の総重量が50重量%以上となっていればよく、残部が他のカチオン成分、例えばクロムあるいは亜鉛、ニッケル等の成分となってもよい。

【0019】このような被膜形成は、例えば次のような工程を含む本発明のスパークブラグの製造方法により実現できる。

①クロメート処理工程：主体金具をクロメート処理浴中に浸漬することにより、該主体金具の表面に、クロム成分の90重量%以上が三価クロムからなる三価クロム系クロメート層を形成する。

②シリカ系層形成工程：その三価クロム系クロメート層が形成された主体金具に対し、アルカリケイ酸塩を所定の溶媒中に溶解させたケイ酸塩溶液を塗布した後、その溶媒を蒸発させることにより、三価クロム系クロメート層上に、珪素の酸化物を主体とするシリカ系層を形成する。この場合、シリカ系層は、カチオン成分の主体がアルカリ金属元素と珪素とからなる酸化物により主に構成されるものとなる。

【0020】なお、ガスケットに対して被膜形成する場合も、上記工程において主体金具をガスケットに置き換

えることにより、全く同様の方法が適用できることはいうまでもない。

【0021】上記のように、主体金具の表面にあらかじめ三価クロム系クロメート層を形成しておき、その表面をシリカ系層により覆うことで、被膜の防食性能をさらに大幅に向上させることができる。また、被膜の耐熱性は、従来の三価クロム系クロメート被膜はもちろん、六価クロムを含有する黄色クロメート被膜をも凌駕するレベルのものが達成される。

【0022】また、シリカ系層の形成には、高周波スパッタリング、反応性スパッタリング、イオンプレーティングあるいは化学蒸着法（CVD）など、気相成膜法を使用してもよい。しかしながら、ケイ酸塩溶液の塗布による上記方法によれば、クロメート処理後の主体金具（あるいはガスケット）をケイ酸塩溶液中に浸漬したり、あるいはケイ酸塩溶液をスプレー噴霧等により塗布した後、塗膜を乾燥させるのみで簡単にシリカ系層を形成できる。

【0023】なお、三価クロム系クロメート層とシリカ系層との間には、それら両層の中間の含有比率にて三価クロム成分と珪素成分とが混在する、三価クロム-珪素混在層が形成されていてもよい。これにより、珪素複合クロメート被膜の防食性能あるいは耐熱性をさらに向上できる場合がある。例えば、上記のような三価クロム-珪素混在層が形成されるということは、三価クロム系クロメート層とシリカ系層との間に、一種の組成傾斜構造が形成されるということであり、三価クロム系クロメート層とシリカ系層との密着力向上や、加熱時のクロメート層とシリカ系層との収縮率差に基づく応力軽減などの効果により、上記のような被膜の性能改善が達成できる。

【0024】黄色クロメート被膜等において防食性能が良好なのは、腐食環境下で被膜が破壊された場合も、含有される六価クロムの働きにより三価クロムの網目構造が修復されることがその要因であるといわれている。しかしながら、三価クロム系クロメート層では、六価クロムによるそのような修復効果は期待できないので、被膜にピンホール等の欠陥が生じると、腐食の影響が亜鉛系メッキ層等の下地へ直接及び、急速に腐食が進行してしまふと考えられる。しかしながら、上記構成の珪素複合クロメート被膜では、三価クロム系クロメート層がシリカ系層でいわばオーバーコートされる形となり、腐食の影響が三価クロム系クロメート層ひいては下地層表面に到達しにくくなり、防食性能が改善されるものと推測される。

【0025】他方、従来のクロメート被膜が耐熱性に劣るのは、クロメート被膜が加熱により収縮し、クラック等の欠陥が生じやすいためであると考えられている。しかしながら、上記の構成では、仮にクロメート層に上記のような欠陥が生じたとしても、その表面が耐熱性の良

好なシリカ系層でオーバーコートされているため、防食性能が劣化しにくくなるものと推測される。

【0026】均一なシリカ系層を形成するためには、ケイ酸塩溶液と、下地となる三価クロム系クロメート層との間のぬれ性を良好にすることも重要である。例えば、三価クロム系クロメート層にピンホールやクラック等の欠陥（この場合、傷や異物付着等による下地の欠陥を引き継いだものも含む）が形成されていると、これとぬれ性のよくないケイ酸塩溶液を使用した場合に、欠陥内に気泡等が残留しやすくなる。この場合、ケイ酸塩水溶液中に適量の界面活性剤を配合することも有効である。

【0027】他方、クロメート処理工程が終了後、主体金具の表面を未乾燥又は半乾燥の状態ではこれをケイ酸塩溶液中に浸漬することにより、シリカ系層形成工程を行う方法もある。すなわち、クロメート処理終了後、未乾燥又は半乾燥の状態の主体金具の表面には、若干水分を含んだ状態で三価クロム系クロメート層が形成されており、引き続き塗布されるケイ酸塩水溶液とのなじみも良好となる。その結果、三価クロム系クロメート層に欠陥が形成されていても、該欠陥内にケイ酸塩水溶液が十分に浸透し、気泡等の残留が生じにくくなって被膜の防食性能を良好なものとすることができる。

【0028】また、別の効果としては、形成された三価クロム系クロメート層の表層部に残留するクロメート処理液が、塗布されたケイ酸塩水溶液の一部と混合され、前記した三価クロム-珪素混在層を形成しやすい利点がある。三価クロム-珪素混在層形成の効果についてはすでに説明済みである。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明のいくつかの実施の形態を図面を用いて説明する。図1に示す本発明の一例たる抵抗体入りスパークプラグ100は、筒状の主体金具1、先端部が突出するようにその主体金具1内に嵌め込まれた絶縁体2、先端部を突出させた状態で絶縁体2の内側に設けられた中心電極3、及び主体金具1に一端が結合され、他端側が中心電極3の先端と対向するように配置された接地電極4等を備えている。接地電極4と中心電極3の間には火花放電ギャップgが形成されている。

【0030】絶縁体2は、例えばアルミナあるいは窒化アルミニウム等のセラミック焼結体により構成され、その内部には自身の軸方向に沿って中心電極3を嵌め込むための貫通孔6を有している。貫通孔6の一方の端部側に端子金具13が挿入・固定され、同じく他方の端部側に中心電極3が挿入・固定されている。また、該貫通孔6内において端子金具13と中心電極3との間に抵抗体15が配置されている。この抵抗体15の両端部は、導電性ガラスシール層16、17を介して中心電極3と端子金具13とにそれぞれ電氣的に接続されている。

【0031】主体金具1は、炭素鋼等の金属により円筒

状に形成されており、スパークプラグ100のハウジングを構成するとともに、その外周面には、プラグ100を図示しないエンジンブロックに取り付けるためのねじ部7が形成されている。なお、1eは、主体金具1を取り付ける際に、スパナやレンチ等の工具を係合させる工具係合部であり、六角状の軸断面形状を有している。他方、主体金具1の後方側開口部内面と、絶縁体2の外周面との間には、フランジ状の突出部2eの後方側周縁と係合するリング状の線パッキン62が配置され、そのさらに後方側にはタルク等の充填層61を介してリング状のパッキン60が配置されている。そして、絶縁体2を主体金具1に向けて前方側に押し込み、その状態で主体金具1の開口縁をパッキン60に向けて内側に加締めることにより加締め部1dが形成され、主体金具1が絶縁体2に対して固定されている。

【0032】また、主体金具1のねじ部7の基端部には、ガスケット30がはめ込まれている。このガスケット30は、炭素鋼等の金属板素材を曲げ加工したリング状の部品であり、ねじ部7をシリンダヘッド側のねじ孔にねじ込むことにより、主体金具1側のフランジ状のガスシール部1fとねじ孔の開口周縁部との間で、軸線方向に圧縮されてつぶれるように変形し、ねじ孔とねじ部7との間の隙間をシールする役割を果たす。

【0033】次に、主体金具1の下地層（例えば炭素鋼）40外面全体には防食のための亜鉛メッキ層41（亜鉛系メッキ層）が形成され、そのさらに外側が珪素複合クロメート被膜42で覆われている。また、ガスケット30の外周面にも、同様に亜鉛メッキ層45と珪素複合クロメート被膜46とが形成されている。これら亜鉛メッキ層及び珪素複合クロメート被膜は、いずれも同一の方法によって形成されるものであり、以下、主体金具1側で代表させて説明を行う。

【0034】亜鉛メッキ層41は、公知の電解亜鉛メッキ法により形成されるものであり、厚さは、例えば3～10μm程度とされる。この厚さが3μm未満では耐食性を十分に確保できなくなる場合があり、逆に10μmを超える膜厚は耐食性確保という観点においては過剰スベックであり、コストアップにつながる。

【0035】一方、珪素複合クロメート被膜42は、図2(a)に模式的に示すように、カチオン成分の主体がクロム成分であり、かつそのクロム成分の90重量%以上が三価クロムからなる三価クロム系クロメート層（以下、クロメート(III)層と記す）42aと、珪素の酸化物を主体に構成されてクロメート(III)層42aを覆うシリカ系層42cとを含み、それら両層42a、42cの間には、該両層の中間の含有比率にて三価クロム成分と珪素成分とが混在する、三価クロム-珪素混在層42bが形成されている。なお、クロム成分は、なるべく多くの部分が三価クロム成分となっているのがよく、望ましくはクロム成分の実質的に全てが三価クロム成分とな

っているのがよい。

【0036】珪素複合クロメート被膜42の全厚さは、例えば0.8~1.5 μ mとされる。該全厚さが0.8 μ m未満になると、亜鉛メッキ層41に対する防食性能及び耐熱性付与効果が不十分となる場合がある。他方、逆に1.5 μ mを超える膜厚は耐食性確保という観点においては過剰スペックであり、コストアップにつながる。また、珪素複合クロメート被膜が剥離しやすくなる場合もある。

【0037】また、クロメート(III)層42aの厚さは0.2~0.3 μ mとなっているのがよい。該厚さが0.2 μ m未満になると、珪素複合クロメート被膜42の防食性能が不十分となる場合がある。また、0.3 μ mを超える膜厚で形成しようとすると、被膜中に六価クロムが残留しやすくなり、所期の組成のクロメート(II)層42aが得られなくなる場合がある。他方、シリカ系層42cの厚さは0.2~0.8 μ mとなっているのがよい。該厚さが0.2 μ m未満になると、珪素複合クロメート被膜42の防食性能及び耐熱性が不十分となる場合がある。また、逆に0.8 μ mを超える膜厚は過剰スペックであり、コストアップにつながるばかりでなく、被膜が剥離しやすくなる場合もある。

【0038】図3は、珪素複合クロメート被膜42の形成方法の一例を模式的に示している。まず、公知の電解亜鉛メッキ法等により所定の膜厚の亜鉛メッキ層を形成した主体金具1''を、クロメート処理液50に浸漬する。これにより、図4(a)に示すように、主体金具1''の亜鉛メッキ層41の表面には、クロメート(III)層42aが形成される。

【0039】使用可能なクロメート処理液としては、次のような成分を含有するものを例示できる(いわゆる、無色あるいは青色クロメート処理液)。

無水クロム酸：0.1~2g/リットル

硫酸：0.3~5g/リットル

硝酸：0.5~10g/リットル

燐酸：必要に応じて2g/リットル程度まで添加される

弗酸：必要に応じて2g/リットル程度まで添加される

この処理液は、六価クロム源である無水クロム酸の使用量が、いわゆる黄色クロメート処理液の4~10g/リットルと比較して、その半分以上に低減されている。なお、硫酸は反応促進剤として機能し、硝酸は下地金属溶出のための酸化剤として機能する。他方、燐酸は、クロメート被膜の下地金属に対する密着力を向上させる役割を有し、弗酸は被膜中にアニオンとして取り込まれ、ポリマー状錯体構造におけるブリッジ結合を強化して、被膜強度ひいては防食性能を向上させる役割を果たす。

【0040】また、六価クロム源となる溶質を使用しない以下のような液を使用することも可能である(いわゆるクロム(III)クロメート処理液)。

硫酸クロムカリウム(いわゆるクロム明礬)：2.5~

3.5g/リットル

硝酸：3.5~4.5g/リットル

弗酸：1.5~2.5g/リットル

ただし、得られるクロメート被膜中のクロム成分に対する三価クロムの含有比率が90重量%以上のものとできるものであれば、クロメート処理液は上記のものに限られるものではない。

【0041】クロメート処理時の反応については、概ね次のようなものであると考えられる。すなわち、亜鉛メッキ層を形成した主体金具1''を液中に浸漬すると、亜鉛の溶解によって、液中のクロムイオンがこれと置換する形で、水酸化クロム(III)を主体とするゲル状被膜として沈殿する。なお、溶解した亜鉛の一部は、例えばクロム酸亜鉛等の形で被膜中に取り込まれる。形成されるクロメート被膜の構造としては、例えば図4(d)のような形のものが推定される。すなわち、水酸基あるいは酸素のブリッジによって網目状につながった三価クロムのポリマー状錯体が形成され、その網目の一部が、クロメート、ジクロメート、硫酸、塩化物あるいはフッ化物等のアニオン(アニオンの種類は使用するクロメート処理液の組成に応じて異なる)の1種又は2種以上に置換されたものである。なお、クロメート(III)層42aの形成厚さの調整は、例えば主体金具1''のクロメート処理液中への浸漬時間及び液温度の調整により行うことができる。

【0042】次に、図3(b)に示すように、クロメート(III)層42aを形成後の主体金具1'は、未乾燥あるいは半乾燥の状態、ケイ酸塩水溶液51(ケイ酸塩溶液)中に浸漬され、次いでこれを乾燥することにより、図4(c)に示すように、三価クロム-珪素混在層42b及びシリカ系層42cとが形成される。

【0043】ケイ酸塩水溶液51としては、いわゆる水ガラスの水溶液を使用することができる。水ガラスは、一般式が $M_2O \cdot nSiO_2$ で表され(ただし、Mはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属元素である)、乾燥により二酸化珪素を析出してゲル状に硬化する。そして、得られるシリカ系層42cは、カチオン成分の主体がアルカリ金属元素と珪素とからなる酸化物(例えば、アルカリケイ酸塩と二酸化珪素とを主体とするゲル状硬化物)により構成される。

【0044】水ガラスとしては、nが2~4程度のものが使用される。nが2以下になると、ゲル化がほとんど起こらず、得られるシリカ系層42cが水溶性のものになってしまうので、安定した被膜が得られなくなる。他方、nが4を超えると、溶液51中においてアルカリケイ酸塩の加水分解が進み過ぎ、二酸化珪素ゲルが析出・沈殿するため、塗布工程を安定に実施することができなくなる。なお、nは、より望ましくは3~4の範囲のものを使用するのがよい。この場合、珪素複合クロメート被膜42全体における、 M_2O の形に換算したアルカリ

金属Mの含有量を $\mu 1$ 、同じく SiO_2 に換算した珪素成分の含有量を $\mu 2$ とすれば、 $\mu 2/\mu 1$ の値を2~4、望ましくは3~4の範囲で調整することが望ましい。

【0045】ケイ酸塩水溶液51は、クロメート(III)層42a上にシリカ系層42cをなるべく均一に形成するために、アルカリケイ酸塩の濃度を30~200g/リットルに調整することが望ましい。濃度が30g/リットル未満になると、シリカ系層42cの形成厚さが不十分となり、珪素複合クロメート被膜42の防食性能あるいは耐熱性能が確保できなくなる場合がある。他方、濃度が200g/リットルを超えると、ケイ酸水溶液51の粘性が高くなり過ぎ、塗布ムラ等の発生により、均一なシリカ系層を形成することが困難となる。

【0046】図4(a)に示すように、クロメート処理液50から引き上げた直後のクロメート(III)層42aの表層部にはクロメート処理液50が残留しており、これをケイ酸塩水溶液51に浸漬すると、同図(b)に示すように、例えば塗布されたケイ酸塩水溶液51の一部と混合されて混合層42b'が形成される。これを乾燥すれば、図4(c)に示すように、クロメート(III)層42aとシリカ系層42cとの間には、上記混合層42b'に由来する三価クロム-珪素混在層42bが形成される。三価クロム-珪素混在層42bは、クロメート処理液50とケイ酸塩水溶液51との混合(あるいはクロメート(III)層42aへのケイ酸塩水溶液51の浸透)により形成されるため、2つの層42a、42cの中間の含有比率にて三価クロム成分と珪素成分とが混在するものとなる。これは、クロメート(III)層42aとシリカ系層42cとの間に、三価クロム-珪素混在層42bを介して一種の組成傾斜構造が形成されるということであり、両層42a、42cの密着力向上や、熱収縮率差に基づく応力軽減などの効果を奏することができる。

【0047】なお、クロメート処理終了後、未乾燥又は半乾燥の状態の主体金具1'の表面は、クロメート(III)層42aが湿润状態で形成されており、ケイ酸塩水溶液51とのなじみが良好となる。従って、図5(a)に示すように、クロメート(III)層42aにピンホール等の欠陥defが形成されていても、ここにケイ酸塩水溶液51が十分に浸透しやすく、形成されるシリカ系層42c内に気泡等を残留しにくくすることができる(図5(b))。

【0048】このようにして処理された主体金具1あるいはガスケット30は、その亜鉛メッキ層上に形成される珪素複合クロメート被膜が、従来の三価クロム系クロメート被膜、さらには黄色クロメート被膜よりも大幅に高い防食性能及び耐熱性を有し、亜鉛メッキ層に対し腐食に対する耐久性を十分に付与することができるようになる。

【0049】なお、クロメート処理終了後、主体金具1'の表面を乾燥し、ケイ酸水溶液51に浸漬するよう

にしてもよい。この場合は、クロメート(III)層42aが一旦乾燥されるため、クロメート処理液50とケイ酸塩水溶液51との混合層42b'は形成されにくい。従って、図2(b)に示すように、クロメート(III)層42aとシリカ系層42cとの間に明確な三価クロム-珪素混在層42bが形成されない場合がある。

【0050】また、クロメート処理液中に適量の水ガラスを配合して、これに亜鉛系メッキ層を形成した主体金具を浸漬し、乾燥するにしてもよい。このような方法により得られる珪素複合クロメート被膜も良好な防食性能及び耐食性を備えたものとなる。この場合、図2(c)に示すように、得られる珪素複合クロメート被膜42は、三価クロムのポリマー状錯体基質42d中に、アルカリケイ酸塩と二酸化珪素とを主体とするゲル状硬化物42eが分散した構造を有するものになると考えられる。

【0051】

【実施例】本発明の効果を確認するために、以下の実験を行った。まず、JIS G 3539に規定された冷間圧造用炭素鋼線SWCH8Aを素材として用い、図1に示す形状の主体金具1を冷間鍛造により製造した。なお、主体金具1のねじ部7の呼び径は14mmであり、軸方向長さは約19mmとした。次いで、これに公知のアルカリシアン化物浴を用いた電解亜鉛メッキ処理を施すことにより、膜厚約6 μm の亜鉛メッキ層を施した。

【0052】次いで、図3に示すクロメート処理液50として、脱イオン水に対し、硫酸クロムカリウム3g/リットル、硝酸4g/リットル、弗酸2g/リットルの割合で溶解したものを用意し、液温20℃に保持した。他方、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ の組成を有するケイ酸ソーダ(水ガラス)を、100g/リットルの濃度で脱イオン水に溶かし、ケイ酸塩水溶液51を用意した。そして、亜鉛メッキ後の主体金具を上記クロメート処理液50に15秒浸漬し、次いで液切りのみを行って乾燥を行わない状態ですぐにこれをケイ酸塩水溶液51中に浸し、さらに80℃の温風により乾燥して、珪素複合クロメート被膜を形成した(試験品③:本発明品)。

【0053】この珪素複合クロメート被膜を、厚さ方向にエッチングしながらXPSの光電子スペクトルを測定した結果を図6に示す。各エッチング深さにおける各成分のスペクトルピーク強度から、表面からおよそ0.4 μm 程度までは、クロム(2p_{2/3})のピークはほとんど観察されず、珪素の酸化物を主体とするシリカ系層となっていることがわかる。なお、蛍光X線分析法によりさらに詳しく調べたところ、シリカ系層は、珪素を SiO_2 換算した値にて約77重量%、ナトリウムを Na_2O 換算した値にて約22重量%含有していることがわかった。

【0054】一方、表面から0.7~1 μm の深さにおいては、若干の珪素のピークが観察されるものの、カチ

オン成分は主体がクロムであり、次いで亜鉛が多く検出された。また、そのクロム ($2p_{2/3}$) のピークをさらに詳しく調べた結果、クロム成分はその99重量%以上が三価クロムとなっていた。すなわち、上記深さ範囲の厚さおよそ0.3 μm 部分は、三価クロム系クロメート層となっていることがわかった。

【0055】そして、上記両層の中間に位置する厚さ約0.3 μm の部分は、XPSの各成分のスペクトルピーク強度から、両層の中間の組成にてクロム成分及び珪素成分を含有する三価クロム-珪素混在層となっていることがわかった。

【0056】なお、クロメート処理液50に15秒浸漬した後、ケイ酸塩水溶液51に浸漬せず、そのまま乾燥したもの(試験品②：比較例)、逆に、クロメート処理液50に浸漬せず、ケイ酸塩水溶液51にのみ浸漬して乾燥したもの(試験品④：比較例)も合わせて用意した。試験品②及び④の形成被膜を、XPS及び蛍光X線分析法により分析したところ、前者はクロム成分中の三価クロムの重量含有比率がほぼ99%以上の、厚さ約0.5 μm のクロメート被膜となっており、後者は珪素を SiO_2 換算した値にて77重量%、ナトリウムを Na_2O 換算した値にて22重量%含有する酸化物系被膜となっていることがわかった。

【0057】他方、黄色クロメート処理液として、脱イオン水に対し、無水クロム酸7g/リットル、硫酸3g/リットル、硝酸3g/リットルの割合で溶解したものを用意し、液温20℃に保持した。そして、これに主体金具を約15秒浸漬して引き上げ、乾燥させたものを比較例として作製した(試験品①)。形成された被膜をXPSにより分析したところ、クロム成分中の約30重量%が六価クロム、残部が三価クロムである厚さ約0.5 μm クロメート被膜となっていることがわかった。

【0058】以上①～④の試験品に対し、JIS Z 2371に規定された塩水噴霧試験を行い、亜鉛メッキ層の腐食に由来する白錆が全表面のおよそ20%以上現われるまで、もしくは下地の鉄層の腐食に由来する赤錆が少しでも目視確認されるまでの時間により、耐久評価を行った。その結果を図7に示す。すなわち、珪素複合クロメート被膜を形成した本発明品である試験品③は、黄色クロメート処理した試験品①も含め、いずれの比較例

の試験品よりも圧倒的に優れた耐久性を示していることがわかる。また、試験品②及び④の結果から、三価クロム系クロメート層あるいはシリカ系層を単独で形成した場合は、良好な耐久性は得られていないことがわかる。

【0059】次に、上記各試験品①～④を、200℃で30分大気中で加熱処理した後、同様に塩水噴霧試験を行った結果を図8に示す。黄色クロメート処理を行った試験品①は、熱処理により耐久時間が大幅に低下しているのに対し、本発明品である試験品③は、極めて良好な耐久性を示していることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例たるスパークプラグを示す縦半断面図。

【図2】珪素複合クロメート被膜の構造を、いくつかの変形例とともに示す概念図。

【図3】クロメート処理工程及びシリカ系層形成工程の説明図。

【図4】珪素複合クロメート被膜の形成過程及びクロメート層の推定構造を説明する図。

【図5】クロメート処理後、未乾燥状態でシリカ系層を形成する方法の効果を説明する図。

【図6】実施例の試験品③に形成した珪素複合クロメート被膜のXPSによる分析結果を示す図。

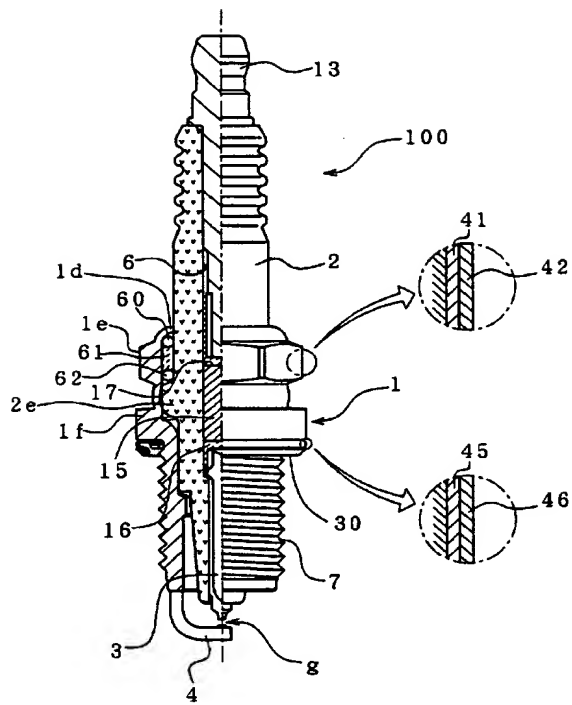
【図7】実施例の試験品に対する塩水噴霧試験の結果を示すグラフ(加熱処理なし)。

【図8】実施例の試験品に対する塩水噴霧試験の結果を示すグラフ(加熱処理後)。

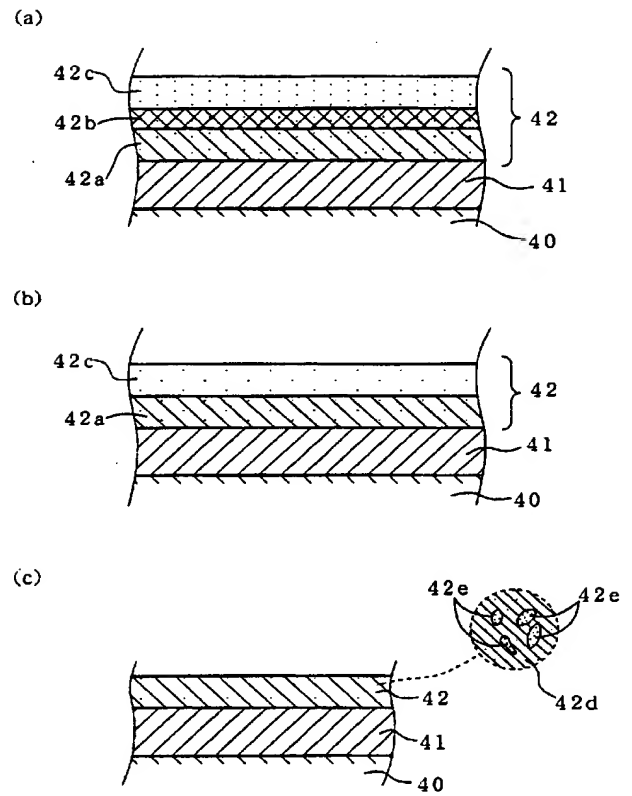
【符号の説明】

- 1 主体金具
- 2 絶縁体
- 3 中心電極
- 4 接地電極
- 30 ガスケット
- 41, 45 亜鉛メッキ層
- 42, 46 珪素複合クロメート被膜
- 42a 三価クロム系クロメート層
- 42b 三価クロム-珪素混在層
- 42c シリカ系層
- 100 スパークプラグ

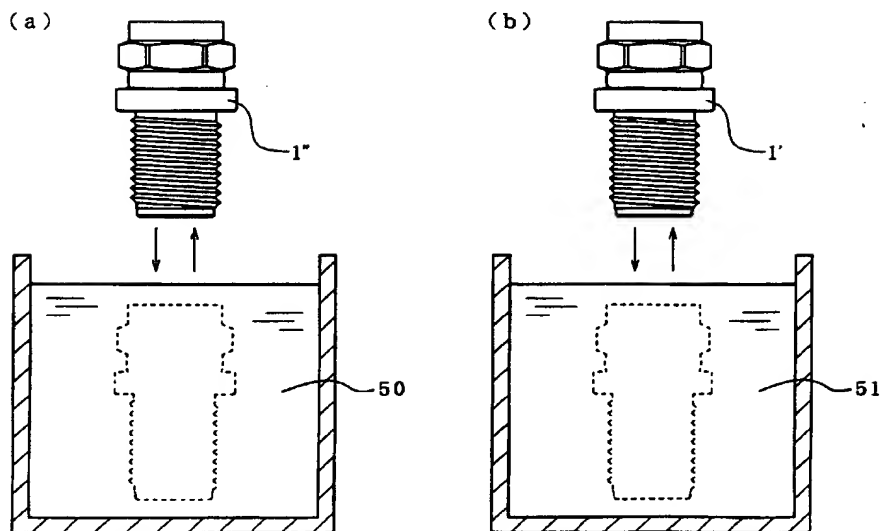
【図 1】



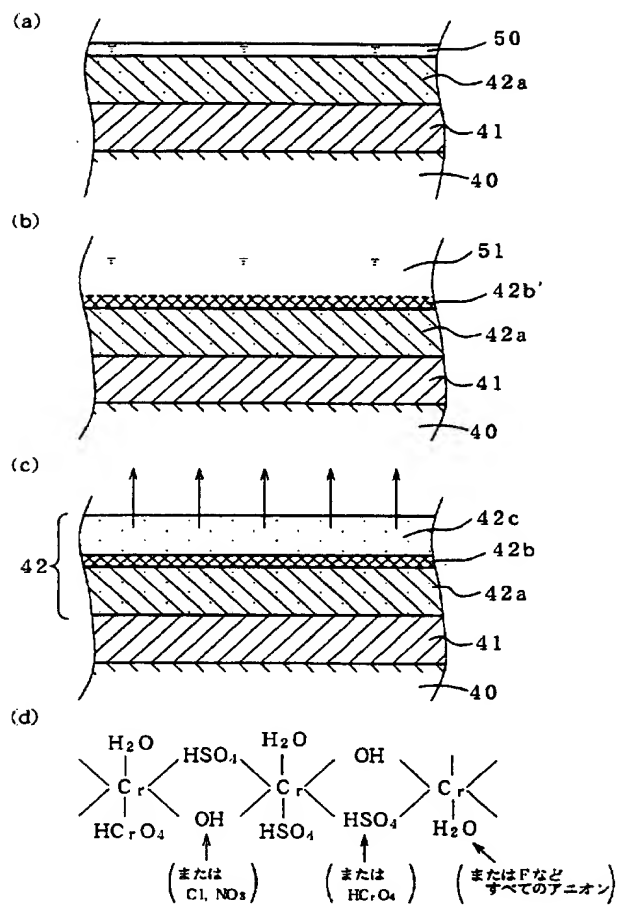
【図 2】



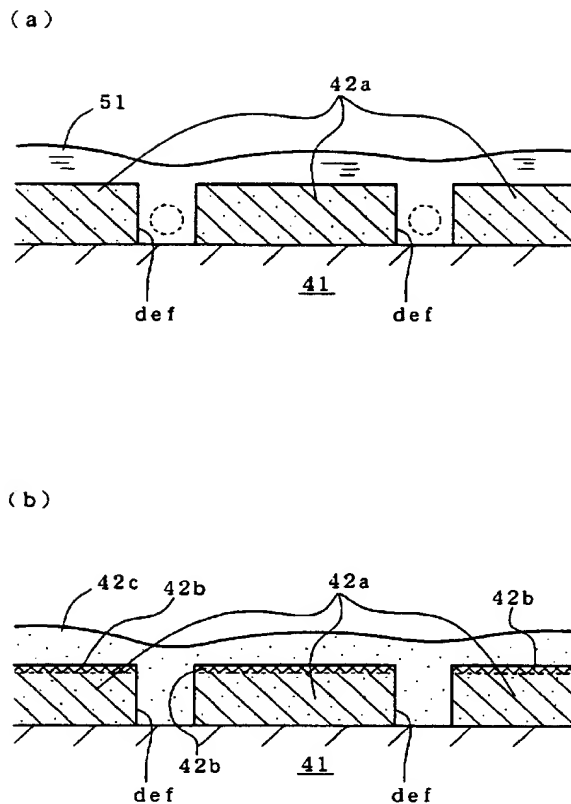
【図 3】



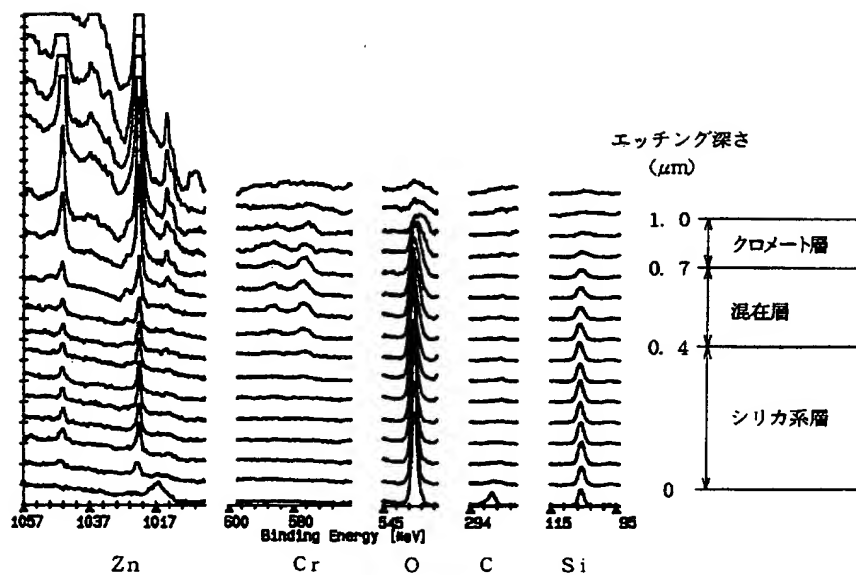
【図 4】



【図 5】

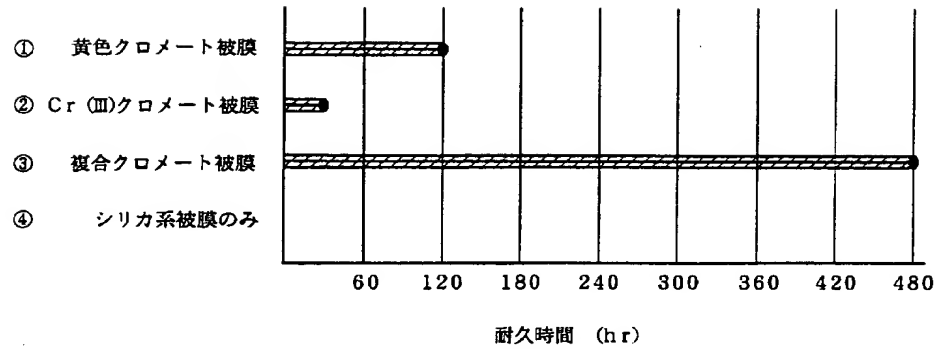


【図 6】



【図 7】

塩水噴霧試験



【図 8】

200℃×30分 大気炉加熱後 塩水噴霧試験

